

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-124839

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/15	K A W		C 0 8 K 5/15	K A W
C 0 8 G 59/06	N G Z		C 0 8 G 59/06	N G Z
C 0 8 K 5/06	K A P		C 0 8 K 5/06	K A P
C 0 8 L 55/02	L M C		C 0 8 L 55/02	L M C
63/00	N J N		63/00	N J N

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-212302	(71)出願人	000221557 東都化成株式会社 東京都江戸川区船堀3丁目5番7号
(22)出願日	平成8年(1996)8月12日	(72)発明者	陳 俊彦 東京都江戸川区東葛西3-17-14 東都化成株式会社研究所内
(31)優先権主張番号	特願平7-217664	(72)発明者	中村 義明 東京都江戸川区東葛西3-17-14 東都化成株式会社研究所内
(32)優先日	平7(1995)8月25日	(72)発明者	佐藤 哲則 東京都江戸川区東葛西3-17-14 東都化成株式会社研究所内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 田中 宏 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃剤、該難燃剤の製造方法及び該難燃剤を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物

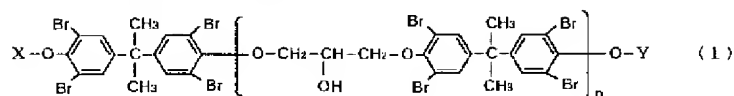
## (57)【要約】

【目的】本願発明は熱可塑性樹脂に配合する難燃剤、その製造方法及び該難燃剤を配合した難燃剤含有樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】下記一般式(1)で示される臭素含有難燃剤であって、末端基X、Yは(2)に示されるAまたはBか

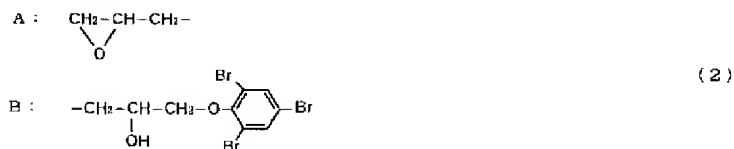
ら成り、X=Y=Aが15～30%、X=A及びY=Bが40～60%、X=Y=Bが20～35%からなる組成物であり、且つ重合度nは整数で0<n<30である。

## 【化1】



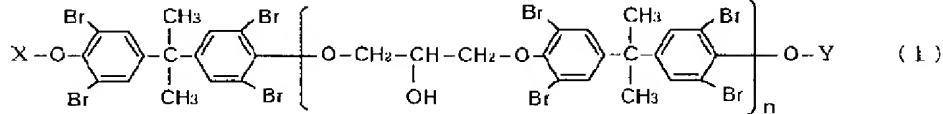
但し、A及びBは次のとおりである。

## 【化2】

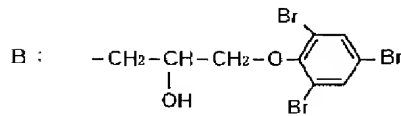
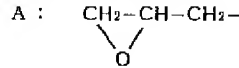


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される臭素含有難燃剤であって、末端基X、Yは(2)に示されるAまたはBから成り、X=Y=Aが15～30%、X=A及び



但し、A及びBは次のとおりである。



Y=Bが40～60%、X=Y=Bが20～35%からなる組成物であり、且つ重合度nは整数で $0 < n < 30$ である。

## 【化1】

## 【化2】

(2)

【請求項2】 請求項1で示される臭素含有難燃剤を含有する事の特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 テトラブロムビスフェノールA、トリブロムフェノール、エピクロルヒドリンをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させる事の特徴とする請求項1記載の難燃剤の製造方法。

【請求項4】 テトラブロムビスフェノールA、トリブロムフェノールグリシジルエーテル、エピクロルヒドリンをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させる事の特徴とする請求項1記載の難燃剤の製造方法。

【請求項5】 エポキシ当量が350から700g/eq、軟化点50～105℃、臭素含有量が46から52%のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラブロムビスフェノールA及びトリブロムフェノールを触媒の存在下に反応する事の特徴とする請求項1記載の難燃剤の製造方法。

【請求項6】 エポキシ当量600から1300g/eq、軟化点95～140℃、臭素含有量が50から53%のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂とトリブロムフェノールを触媒の存在下に反応する事の特徴とする請求項1記載の難燃剤の製造方法。

【請求項7】 エポキシ当量が350から700g/eq、軟化点50～105℃、臭素含有量が46から52%のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラブロムビスフェノールA及びトリブロムフェノールのグリシジルエーテルを触媒の存在下に反応する事の特徴とする請求項1記載の難燃剤の製造方法。

【請求項8】 反応時に使用する触媒がリン系触媒であることを特徴とする請求項5、6及び7記載の難燃剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は熱可塑性樹脂に配合する難燃剤、その製造方法及び該難燃剤を配合した難燃剤含有樹脂組成物に関する。

## 【0002】

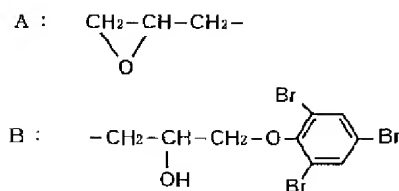
【従来の技術】 ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、ABS等のスチレン系樹脂は機械特性が良く、電気絶縁性、成形加工性に優れている。更にPET、PBT等のエンジニアリングプラスチックは耐熱性、寸法安定性などの特性が付加されていることから、近年、OA機器・家電製品のハウジング、自動車部品等に多用されている。しかしながら、これらの樹脂は易燃性であるため、安全面から難燃化が要求されている。さらにOA機器、家電製品等の分野では、室内で使用されるが、蛍光灯や外から入る光に晒されるため時間経過と共に黄変する傾向にあり、耐光性の改良も重要視される様になってきた。

【0003】 従来より、スチレン系樹脂に代表される熱可塑性樹脂に難燃性を付与するため、種々のハロゲン化有機化合物が提案されている。これらの難燃剤としてはテトラブロモビスフェノールA(TBA)やポリブロモジフェニルエーテル(PBDPE)など比較的分子量の含臭素系有機化合物だった。しかしながら、低分子量の難燃剤は、コスト的にはメリットがあるものの、ブリードアウトや耐熱性・耐光性・熱安定性の低下などに問題があり最近では分子設計の可能なより分子量の大きいオリゴマータイプのものが使用されるようになってきている。これらの例としては両末端基がエポキシ基である臭素化ビスフェノールAエポキシオリゴマー(市販品としては東都化成(株)製YDB-406、408等)、両末端基がトリブロモフェノールでエポキシ基を封鎖した変性臭素化ビスフェノールAエポキシオリゴマー(市販品としては東都化成(株)製TB-60、62等)、臭素化ポリカーボネートオリゴマーなどがある。

【0004】 特開平1-287132号公報に両末端エポキシ基を持つハロゲン含有化合物をABS樹脂に配合し、耐衝撃性に優れ耐光性及び高度の難燃性を有するスチレン系樹脂組成物を得ることが示されている。しかしながら金属に対する付着性の欠点がある。また、特開平

【0006】すなわち、臭素化エポキシオリゴマーは熱可塑性樹脂に配合して、押出機や射出成型機で溶融混練

【 0 0 1 1 】



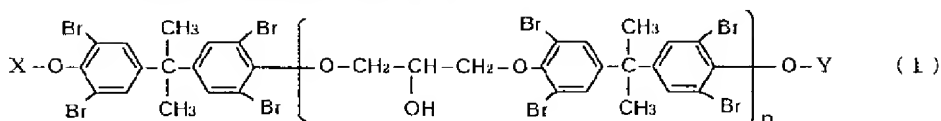
【 0 0 0 7 】

【 0 0 0 8 】

【0009】

【化3】

【化4】



(2)

【0013】第二の方法はトリブロムフェノールのグリシジルエーテル（以下、TBPG Eと略記する）を使用する方法である。すなわち、MIBKを溶媒としてTBAと所定量のTBPG E及びECHを仕込み、アルカリ金属水酸化物の存在下に反応させて式（1）に示される新規難燃剤を得る方法である。この方法に於いても、第一の方法と同様にTBAと（ECH+TBPG E）のモル比で重合度nをコントロールする事ができ、ECHとTBPG Eのモル比で末端基A、Bの比率をコントロールする事ができる。あるいは、TBAとTBPG Eを先に反応させて、次にECHを加えて反応を行う方法でも

よい。

【0014】第三の方法はエポキシ当量が350から700g/eq、軟化点50から105℃、臭素含有量50から53%のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂と、TBA、TBPを触媒の存在下に反応させて式(1)に示される難燃剤を得る方法である。この方法で使用するテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂はエポキシ当量が350から700g/eq、より好ましくは380から420で軟化点が64から74℃、臭素含有量が46から50%の物が望ましい。これより低いエポキシ当量のテトラブロムビスフェノールAのジグリシジルエーテルは結晶物かまたは非常に結晶が出やすい為に取扱いが難しく、製造コストも高く経済性に欠ける。一方、これより高いエポキシ当量では分子設計での自由度に欠けるため好ましくない。また、かかるエポキシ樹脂はTBAとECHの直接反応により得られるエポキシ樹脂の色相が良好で、残渣が無いことから好ましいが、低分子量エポキシ樹脂とTBAの付加反応による物でも使用された触媒によっては使用する事が出来る。この方法の場合、原料エポキシの重合度nを考慮し、エポキシ基とTBAのフェノール性水酸基のモル比を調整する事によりnをコントロールする事ができる。末端基A、Bの比率は最初に有ったエポキシ基-TBAの水酸基-TBPの水酸基(B)=A、TBPの仕込みモル数=Bとして計算できる。

【0015】トリブロムフェノールとエポキシ基との反応はトリブロムフェノールの水酸基に対してオルソ位に臭素原子が存在するため立体障害により反応速度が遅く触媒を使用するのが好ましい。触媒としては従来公知の苛性アルカリ、苛性カリ等のアルカリ金属塩類、トリブチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類及びテトラブチルアンモニウムブロマイドの如き4級アミン塩類も使用できるが、アルカリ触媒の場合は反応速度が遅く、ポリエステルやポリカーボネートの難燃剤として使用したときに加水分解しやすい等の障害が出てくる。又、アミン系触媒では製品の着色が激しく、白色の成形品用には向かない等成型品の耐光性に欠けるといふ欠点があった。本発明を実施するには、好ましくはトリフェニルフォスフィンの様なフォスフィン類、エチルトリフェニルフォスフィニウムアイオダイド、エチルトリフェニルフォスフィニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフィニウムアセテート、n-ブチルトリフェニルフォスホニウムブロマイド等に代表されるリン系触媒が反応速度、生成物の色相、熱安定等の点に於いて優れている。かかる触媒は反応物のフェノール成分に対して200から5000PPMより、好ましくは400から3000PPMの範囲で使用するの望ましい。

【0016】第4の方法はエポキシ当量600から1300g/eq、軟化点95℃から140℃、臭素含有量50から53%のテトラブロムビスフェノールA型エポ

キシ樹脂とトリブロムフェノールを触媒の存在下に反応させる方法により式(1)に示される新規難燃剤を得る方法である。この方法に使用されるテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂はTBAとECHの直接反応により得られるエポキシ当量が600から1300g/eq、より好ましくは600から770g/eqで、軟化点が95から115℃、臭素含有量が50から52%のものが好ましい。この程度のエポキシ当量を持つエポキシ樹脂に目的量のTBPを付加して得た式(1)に示される難燃剤はn数が適度で汎用性が有るからである。本方法に於いても反応触媒はリン系触媒が望ましい。

【0017】第5の方法はエポキシ当量が350から700g/eq、軟化点50～105℃、臭素含有量が46から52%のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂とトリブロムフェノールA及びトリブロムフェノールのグリシジルエーテルを触媒の存在下に反応させる事により式(1)に示される新規難燃剤を得る方法である。この方法は第3の方法で使用するTBPに替えてTBPGEを使用するものであるが、この方法では先ずTBAとTBPGEを反応させて、次にエポキシ樹脂を反応させる方法でないと未反応のTBPGEが残存してしまい軟化点の低下、ガス成分の発生などの欠点を生じる。

【0018】式(1)はオリゴマーであり、分子量分布を持っている。その平均重合度nは0から30であり、対象とする相手の樹脂により、最適な物性が得られるように選択されるべきものである。一般にスチレン系樹脂にはn=0～5程度の重合度、PET・PBTなどにはn=3～30程度の重合度が推奨される。

【0019】式(1)の末端基Aは臭素化エポキシオリゴマーの長所である耐光性を維持しながら、欠点である金属付着性を改良するためにBを導入するものであり、本発明の難燃剤において、末端基X及びYがX=Y=Aのものが15～30%、X=A、Y=Bのものが40～60%でなければ耐光性の効果が期待できない。また、X=Y=Bのものが20～35%、X=A、Y=Bのものが40～60%を含有しないと金属の付着性改良に優れた効果が発揮できない。

【0020】本発明の難燃剤を配合する熱可塑性樹脂としてはポリスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール(POM)樹脂、ポリアリレート(PAR)樹脂、変性ポリフェニレン(PP0)樹脂等のポリエーテル系樹脂等を挙げることができる。

【0021】本発明の難燃剤を熱可塑性樹脂に配合して使用する場合は1から30重量部が好ましく、5～25重量部が更に好ましい。また、本発明の難燃剤と他の難燃剤を併用する事も特に本願発明の効果を損なわな

い限り差し支えない。さらに必要に応じて、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化モリブデンの様な難燃助剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色顔料、染料、離型剤、充填剤、その他の添加剤を併用することも特に制限はない。

#### 【0022】

【実施例及び比較例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。また、例中の部及び％の表示はいずれも重量基準である。さらに本発明では以下の試験方法を使用した。

- 評価 a ロールに付着しない。  
b 容易にロールより剥がれた。  
c ロールに付着して剥がれない。

(6) 末端基組成 : 液体クロマトグラフィー (LC) を用い、移動相にテトラヒドロフラン (THF) / 水 ( $H_2O$ ) / アセトニトリル (ACN)、カラムは東ソー (株) TSK gel ODS-120T、UV検出器で280nmで測定、各ピークの面積比の平均値で表す。

#### 【0023】実施例1

温度計、攪拌機、滴下装置及びコンデンサー付き3リットルのセパラブルフラスコに、TBA 544g、ECH 138.8g、メチルイソブチルケトン (MIBK) 210gを仕込み、窒素パージしながら昇温溶解し、95℃でNaOH 48%水溶液37.5gを30分間で滴下、その後4時間反応後、TBP 160gとMIBK 55gで希釈した後48%のNaOH水溶液150gを30分間で滴下、その後さらに12時間反応後MIBK 530g、水320gを加え副生食塩を分離するため静置分液した。さらに同量の水で5回洗浄した後、溶液を汙過してから150℃ 5 Torrの減圧下に溶剤を回収して目的の難燃剤Aを得た。これの物性を表1に示す。

#### 【0024】実施例2

1リットルのセパラブルフラスコにエポトートYDB-400 (東都化成 (株) エポキシ当量400g/eq、軟化点67℃、臭素含有量49%) 800g、TBA 136

(1) エポキシ当量 : JIS K-7234

(2) 軟化点 : JIS K-7236

(3) 耐光性 $\Delta E$  : サンシャインウェザーメーターを用い、 $62 \pm 2^\circ C \times 48$ 時間暴露試験 (雨なし) 前後の試験片の色差を色差計 (東京電色社製) で測定した。

(4) 燃焼性試験 : UL-94試験法に準拠。

(5) 金属付着性 : 6吋金属製熱ロールの第1ロールを200℃、第2ロールを60℃にそれぞれ設定し、試験片を第1ロールに3分間軽く圧着後3分間混練した後、混練樹脂を引き剥がし、ロールへの付着状態を観察した。

g、TBP 224g、トリフェニルホスフィン (以下、TPPと略記する) 0.25gを仕込、窒素パージしながら160℃で5時間反応させて目的の難燃剤Bを得た。これの物性を表1に示す。

#### 【0025】実施例3

実施例2と同様にTBPの量を273gに変更する以外は同様に反応を行い難燃剤Cを得た。物性を表1に示す。

#### 【0026】参考例1

実施例2と同様にTBPの量を137gに変えた以外は同様に反応させた。得られた難燃剤Dの物性を表1に示す。

#### 【0027】参考例2

実施例2と同様にTBPの量を347gに変えた以外は同様に反応させた。得られた難燃剤Eの物性を表1に示す。尚、比較参考のために臭素化エポキシオリゴマーの例としてYDB-406、変性臭素化エポキシオリゴマーの例としてTB-62 (いずれも東都化成 (株) 製) の物性を表1に示した。

#### 【0028】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
難燃剤の種類	A	B	C	D	E	YDB-406	TB-62
X=Y=Aの含有量	29.4	26.8	17.3	42.2	7.5	100	1.3
X=A, Y=Bの含有	48.8	46.9	48.5	44.7	41.0	0	5.2
X=Y=Bの含有量	39.8	26.3	34.2	13.1	51.5	0	93.5
臭素含有量 %	55.2	54.6	55.4	53.2	56.3	50.5	58.2
軟化点 °C	110	108	112	105	114	102	117

#### 【0029】実施例4

実施例1と同じ装置に、TBA 544g、ECH 97.1g、エポキシ当量395g/eq、臭素含有量60.8%のトリブロムフェノールのグリシジルエーテル (TBPGE) 177.8g、MIBK 205gを仕込み、窒素パージしながら昇温溶解し、95℃でNaOH 48

%水溶液87.5gを90分間で滴下、その後さらに2時間反応後MIBK 350g、水230gを加えて副生食塩を分離するために静置分液した。さらに同量の水で5回洗浄した後、溶液を汉過してから150℃、5 Torrの減圧下に溶剤を回収して目的の難燃剤Fを得た。これの物性を表2に示す。

## 【0030】実施例5

1リットルのセパラブルフラスコにエポトートYDB-408（東都化成（株）エポキシ当量720g/eq、軟化点110℃、臭素含有量51%）1440g、TBP331g、触媒としてエチルトリフェニルアイオダイドを0.33g仕込み、窒素パージしながら130℃で1時間、さらに160℃で5時間反応させて目的物の難燃剤Gを得た。この物性を表2に示す。

## 【0031】実施例6

還流コンデンサー付き3リットルのセパラブルフラスコにTBA816g、エポキシ当量395g/eq、臭素含有量60.8%のトリブロムフェノールのグリシジルエーテル（TBPGE）592.5g、メチルイソブチ

ルケトン600g、TPP 0.8gを仕込み、MIBKの還流温度で2時間反応させた。次にエポトートYDB-400（東都化成（株）エポキシ当量400g/eq、軟化点67℃、臭素含有量49%）を1200gを加え、溶媒のMIBKを留去させながら170℃で5時間反応させて目的物の難燃剤Hを得た。この物性を表2に示す。

## 【0032】参考例5

実施例2でトリフェニルホスフィンに替えて、トリブチルアミン1.08gに変更する以外は同様に反応を行い難燃剤Iを得た。この物性を表2に示す。

## 【0033】

## 【表2】

	実施例4	実施例5	実施例6	参考例5
難燃剤の種類	F	G	H	I
X=Y=Aの含有量	25.0	24.8	29.8	26.3
X=A, Y=Bの含有	47.1	49.2	49.9	45.8
X=Y=Bの含有量	27.9	26.0	20.3	27.9
臭素含有量 %	54.1	55.0	53.4	54.5
軟化点 °C	106	118	109	109

## 【0034】実施例7～9、比較例1～4

次に得られた難燃剤の効果を見るために熱可塑性樹脂に配合した組成物の物性を調べた。即ち、実施例7～9は実施例1～3で得られた難燃剤A～Cを添加した場合、及び比較例1～4は、参考例1～2で得られた難燃剤D～E及び市販のYDB-406、TB-62（前出）をそれぞれ表3に示す組成で配合し、ヘンシェルミキサー

で混合した後に、2軸押出機（池貝鉄工製PCM-30型）にて、熔融混練し、コンパウンドを得た。得られたコンパウンドをさらに射出成形により試験片を作成した。この試験片を用いて燃焼性、付着性、耐光性を測定した。その結果を表3に示す。

## 【0035】

## 【表3】

項 目	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ABS樹脂	74	74	74	73	74	72	75
難燃剤	A	B	C	D	E	YDB-406	TB-62
	20	20	20	21	20	22	19
Sb2O3	4	4	4	4	4	4	4
TiO2	2	2	2	2	2	2	2
燃焼性UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
耐光性 ΔE	2.3	2.4	2.5	2.1	3.2	1.6	3.5
金属付着性	a	a	a	c	a	c	a

## 【0036】実施例10～12、比較例5

実施例10～12は実施例4～6で得られた難燃剤F～Hを添加した場合、及び比較例5は、参考例の難燃剤Iをそれぞれ表4に示す組成で配合し、実施例7～9と同様にヘンシェルミキサーで混合した後に、2軸押出機（池貝鉄工製PCM-30型）にて、熔融混練し、コン

パウンドを得た。得られたコンパウンドをさらに射出成形により試験片を作成した。この試験片を用いて燃焼性、付着性、耐光性を測定した。その結果を表4に示す

## 【0037】

## 【表4】

項 目		実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2	比較例 5
配 合 比 部	ABS 樹脂	74	74	73	74
	難 燃 剤	F	G	H	I
		20	20	21	20
	Sb2O3	4	4	4	4
	TiO2	2	2	2	2
燃 焼 性 UL-94		V-0	V-0	V-0	V-0
耐 光 性 $\Delta E$		2.4	2.3	2.2	3.1
金 属 付 着 性		a	a	a	a

## 【 0 0 3 8 】

【発明の効果】表 3 及び表 4 から明らかなように本発明の難燃剤は臭素化エポキシオリゴマータイプでありながら、臭素含有量の低下をせずに耐光性を維持しつつ金属付着性が改良されるという優れた効果を発揮するものである。したがって、該難燃剤を配合した樹脂組成物は、

高度の難燃性と共に耐光性、耐熱性、流動性に優れ、射出成型機や押出機のスクリュウ、シリンダー、金型などの金属部分に付着性がない改良された特性を有し、その結果、OA 機器や家電製品のハウジング、自動車部品などの難燃性の要求される分野に使用される熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 9 K 21/08			C O 9 K 21/08	
21/14			21/14	

(72)発明者 森川 純行  
東京都江戸川区東葛西 3-17-14 東都化成株式会社研究所内